



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92104216.7

[51]Int.CI⁶

C10M105/18

[45]授权公告日 1996 年 5 月 8 日

[24]颁证日 95.9.24

[21]申请号 92104216.7

[22]申请日 92.4.30

[30]优先权

[32]91.4.30 [33]JP[31]98845/91

[73]专利权人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

[72]发明人 福田克美 饭塚董 中礼司

梶裕章 权守仁彦 本间吉治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

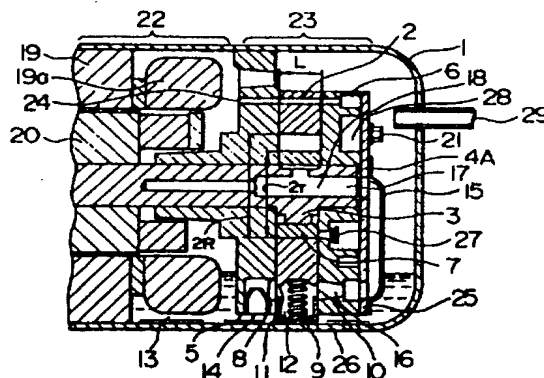
代理人 杨厚昌

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于致冷压缩机的润滑剂

[57]摘要

一种润滑剂，由作为基油的一种或多种酯油、烷基苯油和矿物油以及一种至少带有两个环氧基的缩水甘油醚化合物组成，该润滑剂可溶混于一些用来替代致冷剂 R₁₂ 的碳氟氢化合物和碳氟氯氢化合物的致冷剂（如 R_{134a} 等）之中，并能在不使压缩机滑动部分腐蚀和磨损的条件下使致冷压缩机长期稳定地工作。



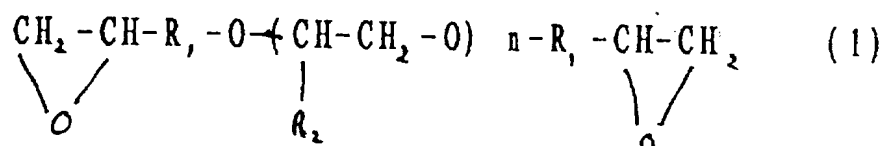
权 利 要 求 书

1. 一种可溶混于碳氟氢化合物和碳氟氯氢化合物致冷剂的润滑制剂，包括作为基油的、选自由酯油、烷基苯油和矿物油形成的一组材料中的至少一种，以及一种至少带有两个环氧基的、含量按该润滑制剂的重量计算为0.05至10%(重量)的环氧化合物。

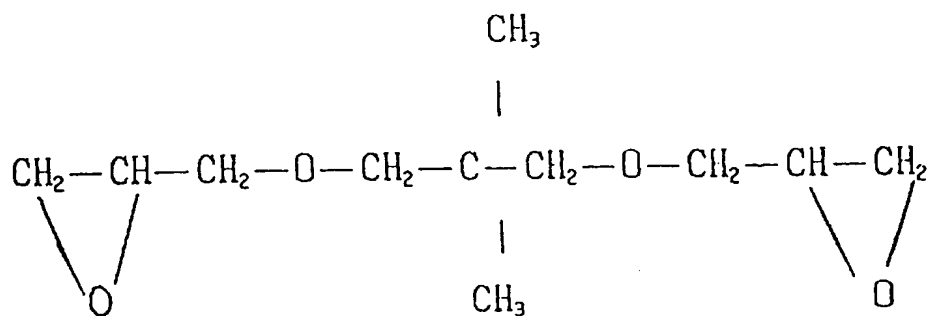
2. 一种如权利要求1所述的润滑制剂，其特征在于还进一步包括一种含量按该润滑制剂的重量计算为0.01至5%(重量)的酚类抗氧化剂。

3. 一种如权利要求1所述的润滑制剂，其特征在于所述环氧化合物是选自由亚烷基二醇二环氧甘油醚和脂环环氧化合物组成的一组中的至少一种。

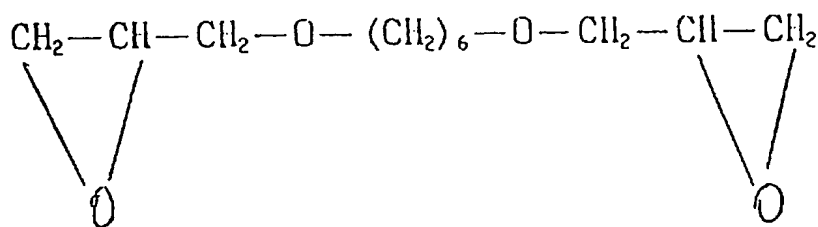
4. 一种如权利要求3所述的润滑制剂，其特征在于所述亚烷基二醇二环氧甘油醚是选自由下列结构式的化合物组成的一组中的至少一种：



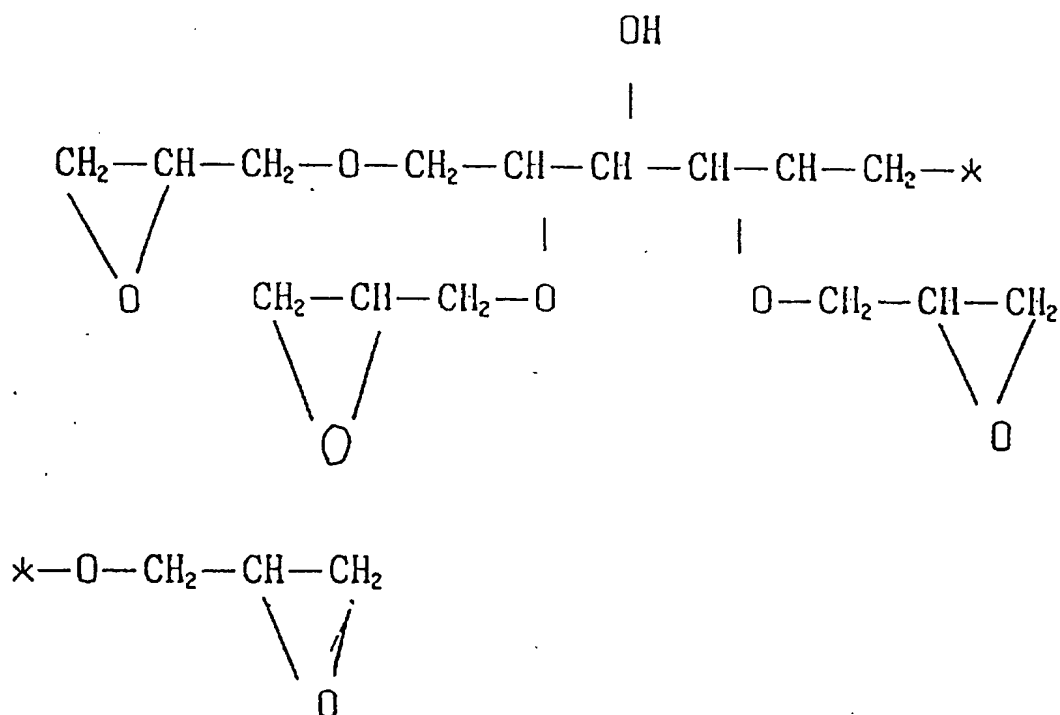
其中 R_1 为一亚烷基； R_2 为一氢原子或一烷基， n 为1至22的一个整数，
一种结构式如下的化合物：



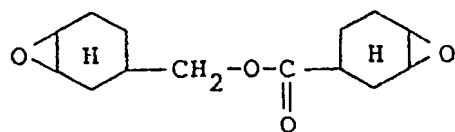
一种结构式如下的化合物：



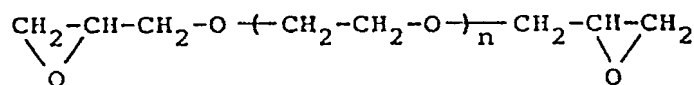
以及一种结构式如下的化合物：



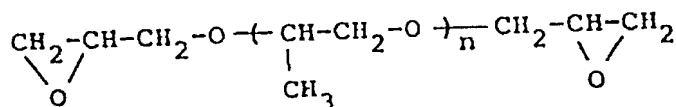
5. 一种如权利要求3所述的润滑制剂，其特征在于所述脂环环氧化合物是一种用下面的结构式表示的化合物：



6. 一种如权利要求4所述的润滑制剂，其特征在于结构式(1)的化合物是选自由下列结构式表示的化合物所组成的一组当中的至少一种，

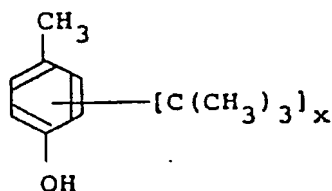


其中n为1至22的一个整数，以及下面结构式表示的化合物：

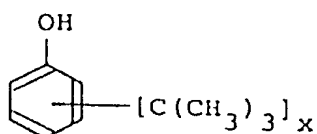


其中n为1至20的一个整数。

7. 一种如权利要求2所述的润滑制剂，其特征在于所述酚类抗氧化剂是选自由下列结构式表示的化合物所组成的一组当中的至少一种：



其中X为1至3的一个整数，以及下面的结构式表示的化合物：



其中X为1至3的一个整数。

8. 权利要求1 的润滑制剂的应用，用于致冷剂压缩机中，所述制冷剂压缩机包括一个在底部容纳有该润滑制剂、并在其中装有一个马达的密闭容器，所述马达由转子和定子构成；还装有一个固定在所述转子上的转轴；一个经所述转轴与所述马达相连的压缩装置，以及至少一种选自临界温度为40℃或更高的碳氟氢化合物和碳氟氯氢化合物的致冷剂。

9. 权利要求1 的润滑制剂的应用，用于致冷装置中，所述致冷装置包括一个压缩机、一个冷凝器、一个膨胀装置、一个蒸发器和一些连接这些部分并使一种致冷剂在它们之间循环的管子。

说明书

用于致冷压缩机的润滑剂

本发明涉及一种可溶混于碳氟氢化合物和碳氟氯氢化合物致冷剂的润滑制剂，以及一种在致冷压缩机以及内部安装有致冷压缩机的致冷装置中使用这种润滑制剂的方法。更具体地说，本发明涉及一种润滑制剂，该制剂当在较高温度下与致冷器中的致冷剂接触时性能退化程度较低并适于提高致冷器的可靠性，本发明还涉及一种在致冷压缩机及内部装有致冷压缩机的致冷装置中使用这种润滑制剂的方法。

近来，为避免同温层中的臭氧层中出现空洞，碳氟氯化合物(CFC)的使用将受到禁止。这样的CFC包括 R_{11} (三氯一氟甲烷)、 R_{12} (二氯二氟甲烷)、 R_{113} 、 R_{114} 、 R_{115} 等。比如，已用于致冷装置(如电冰箱)中致冷循环中的 R_{12} 就是一个要被禁止的目标。作为替代的致冷剂，分子中含有一个或多个氢原子的碳氟氯氢化合物(HCFC)(比如 R_{22} 和 R_{502} —即含48.8%重量的 R_{22} 及51.2%重量的 R_{115} 的共沸混合制冷剂)正为人们所研究。设 R_{12} 的臭氧层空洞系数为1，则 R_{22} 的臭氧层空洞系数为0.05， R_{502} 的臭氧层空洞系数为0.3。将来要采用的碳氟氢(HFC)将永远是那些分子中不含氯原子的化合物。HFC的典型例子是 R_{134a} ，该化合物的臭氧层空洞系数为0，并且不易燃，其热力学性能与 R_{12} 基本相同。这样，实际上不需要在很大程

度上改变致冷装置(如电冰箱以及减湿器)致冷压缩机的结构即可使用 R_{134a} 。不过,由于化学结构特殊, R_{134a} (CH_2FCF_3)性质非常独特,因此它不能溶混于使用 R_{12} 的致冷系统中的致冷机油中,这些机油例如可以是矿物油(环烷油、石蜡油)和合成油(如烷基苯)。这样,就出现了各种问题,其中包括当油流入致冷系统中时油的返回状况变坏,致冷使热换器中存油,降低了热传递能力,并且在最坏的情况下,压缩机的油量不足,由于润滑不够,致使滑动部分被卡住或出现异常磨损。因此,需要开发适用于致冷剂 R_{134a} 的致冷机油(或针对其他一些致冷剂的一些润滑剂)。

由于润滑剂可溶混于 R_{134a} 中,已有人提出采用聚乙二醇油(公开号为1-259093, 1-259094, 1-259095等的未审查的日本专利申请)和酯油(如1990年10月出版的Reito第65卷756期第47-52页)。但聚乙二醇油有下列不足:(i)吸湿性大(饱和水吸收率为10000-30000ppm, (ii)电绝缘阻抗低(体积电阻率为 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更低),以及(iii)氧化引起的退化很厉害。对采用其中装有一个马达驱动源的气密压缩机的情形,马达线圈和电极的绝缘性能可能会降低,结果会带来可靠性方面的问题。另一方面,对使用酯油的情形,虽然与聚乙二醇油相比在电气绝缘性能和吸湿性方面可获得一些改进(体积电阻率 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 饱和水吸收率1000-5000ppm),但吸湿性仍大于矿物油和烷基苯50-100ppm的饱和水吸收率,这些矿物油和烷基苯就是 R_{12} 系统中所用的致冷机械油,并且由于其分子结构,这些酯油发生水解是不可避免的。于是,当把高水含量的酯油用做致冷机械油时,酯油在致冷系统中温度最高的压缩机的滑动部分附

近发生水解，形成有机酸，致使致冷机械油中总酸值提高，结果会发生压缩机滑动材料的腐蚀或损坏，形成铜镀覆层，由于形成了粘性的金属皂化物而降低了滑动部分的运动能力（例如使轴转动的扭矩出现异常增大），使致冷循环中的毛细管被堵塞。这样就大大地损害了压缩机和致冷装置的长期可靠性，因此需要对此做出改进。

另一方面，还提出向致冷机械油中加入环氧化化合物的建议。例如，公开号为57—10694的未审查的日本专利申请中提出向矿物油或合成油中加入一种烯氧化合物以提高CFCs的热稳定性。在该文献中指出，氧化苯乙烯和苯基缩水甘油醚由于毒性大并且对皮肤有极强烈刺激性因而不能使用，环氧化豆油热稳定性很差，并且在共存于CFC致冷器时易于从油中生成渣子；而与这些化合物相反，有些特定的烯氧化合物毒性低并能改进致冷器的热稳定性。但在工作的例子中所用的致冷器只有 R_{12} 型一种，但 R_{12} 这种化合物将被禁止使用。文献中既没有描述如何替换致冷剂，也未提及采用烯氧化合物会带来什么效果。事实上，烯氧化合物的效果不足以与 R_{134a} 相比。

此外，公开号为62—292895的未审查的日本专利申请中提出了一种致冷机械油，获取这种机械油是通过向一种多元醇酯中或多元醇酯与一种矿物油或合成油组成的混合物中加入一种带8—18个碳原子的直链或侧链饱和脂肪酸的缩水甘油酯或一种带14—18个碳原子的直链不饱和脂肪酸的缩水甘油酯。这篇文献指出，由于在某些情况下，存在对皮肤有很强的刺激，效果不好以及其他因素，加入缩水甘油醚，例如苯基缩水甘油醚、环氧化脂肪酸酯、环氧化植物

油以及丙烯酸缩水甘油酯并不可取，并且加入长链醇缩水甘油醚（带一个环氧基）也会令人失望地出现铜镀覆、铜腐蚀等现象。然而，在严酷的高温条件下即使使用的是一种有效的脂肪酸缩水甘油酯，也会同时出现脂肪酸缩水甘油酯水解带来的酸性物生成反应和缩水甘油基的酸俘获反应，结果从整体上降低了酸俘获效果。这样，压缩机的金属部分会因为未被俘获的酸性物的腐蚀和磨损而损坏，造成脂肪酸与金属反应的产物堵塞制冷装置中制冷剂的通道，并由此造成由于制冷不足带来的装置性能降低的问题。

另外，¹ 在采用 R_{22} 或 R_{502} 作制冷剂并用矿物油或烷基苯作机械油这样的制冷循环中，压缩机的滑动部分会发生铜镀覆，带来压缩机可靠性差的问题。

本发明的一个目的是提供一种润滑制剂（一种制冷机械油制剂），该制剂可溶混于碳氟氯氢化合物及碳氟氢化合物制冷剂（这两类制冷剂正在替代 R_{12} 制冷剂）中，有极好的热稳定性和抗磨损性能，克服了上面提到的问题。本发明的另一个目的是提供一种在制冷压缩机中或在其中包括了这样的制冷压缩机的制冷装置中采用这样的润滑制剂的方法。

本发明提供了一种润滑制剂，该制剂可溶混于碳氟氢化合物和碳氟氯氢制冷剂中，该制剂由作为基油的选自由酯油、烷基苯油和矿物油组成的一组物质当中的至少一种和一种至少带两个环氧基的环氧化合物构成。

本发明还提供了一种在制冷压缩机中或在其中包括了这样的制冷压缩机的制冷装置中采用这样的润滑制剂的方法。

图1是一台气密旋转制冷压缩机主体部分的前视截面图。

图2是表示致冷装置中一致冷循环的略图。

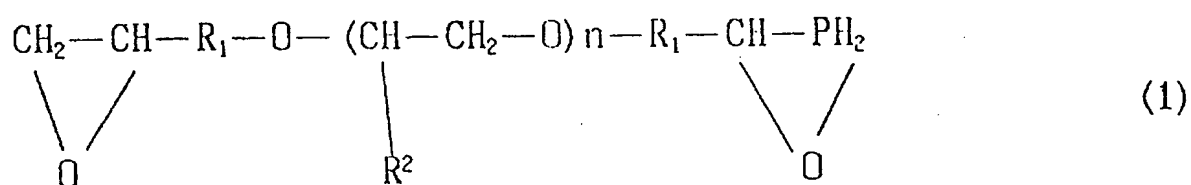
本发明者已注意到，加入到致冷机械油中的环氧化合物由于仅带有一个环氧基结果而未取得预期效果，由此便完成本发明。

用选自由酯油，烷基苯油和矿物油组成的一组物质中的至少一个组分作为润滑制剂的基油。具体地说，对于酯油，最好采用由一种有机(脂肪)酸与一种多元醇的酯化反应生成的受阻酯油，以及由一种多元醇、一种多元酸和一种有机(脂肪)酸获得的复合酯油，以上酯油可单独使用或者采用二者的混合物。

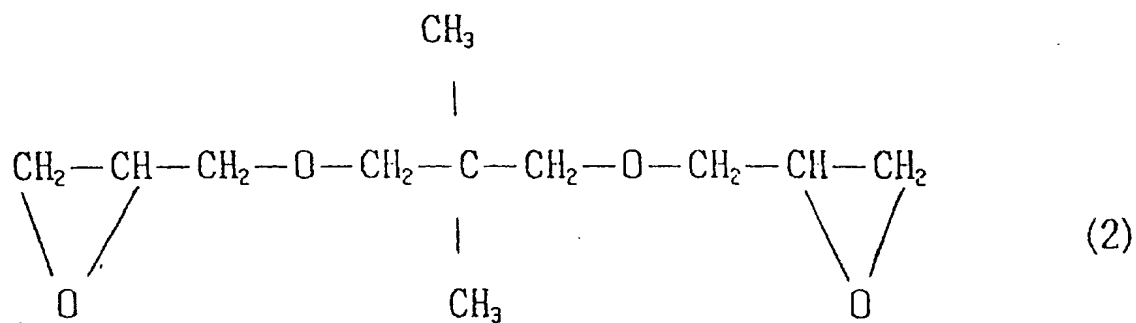
至于环氧化合物，所采用的皆带有两个或更多个环氧基。这样的环氧化合物例如一种缩水甘油醚化合物没有毒性，(不象苯基缩水甘油醚)，对皮肤没有刺激性，所以操作时比较安全。

优选的缩水甘油醚化合物例如包括亚烷基二醇二环氧甘油醚和脂环族环氧化合物。

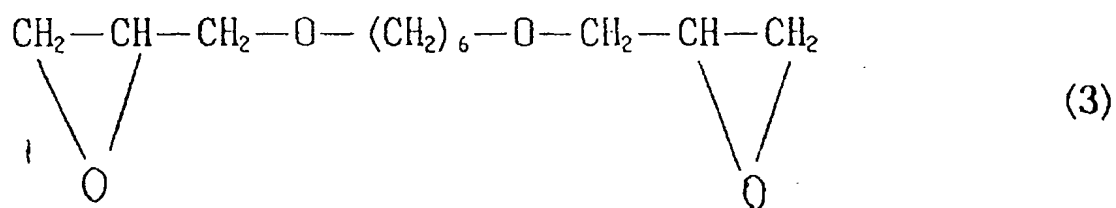
亚烷基二醇二环氧甘油醚的优选实施例用下面的结构式表示：



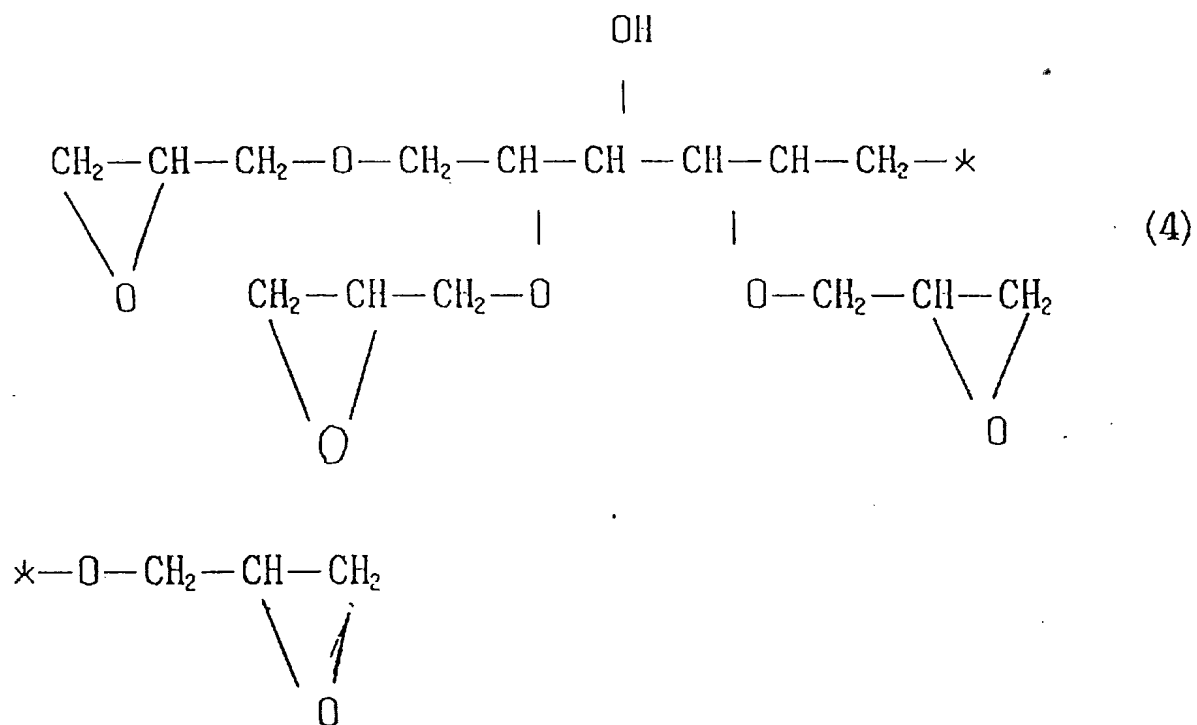
其中R₁是一个亚烷基，该基最好带1至5个碳原子，R₂是一个氢原子或一个最好带1至5个碳原子的烷基；n是一个1至22之间的整数



(新戊二醇二环氧甘油醚)

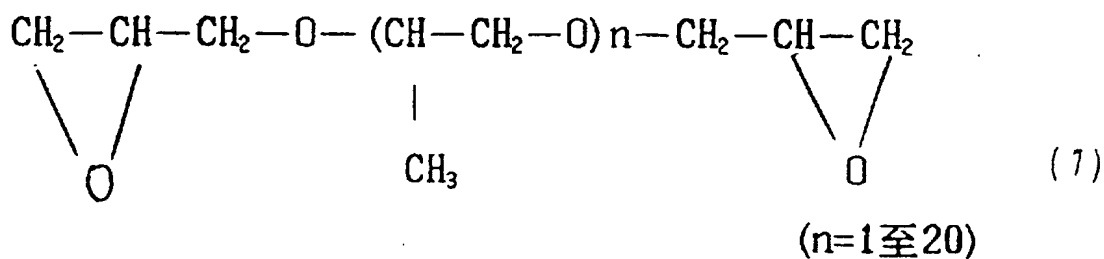
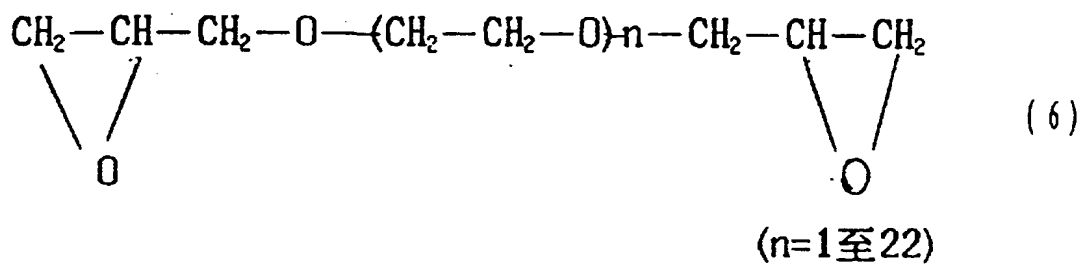


(1, 6-己二醇二环氧甘油醚)

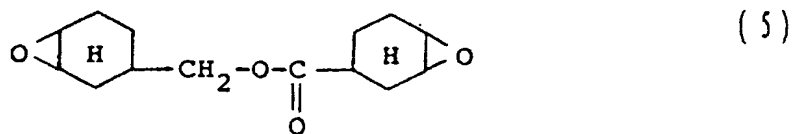


(山梨醇多环氧甘油醚)

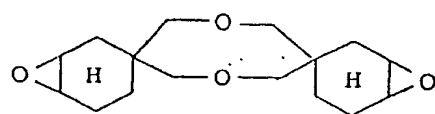
在结构式(1)表示的化合物中, 那些用 CH_2 作为 R_1 、 H 或 CH_3 作为 R_2 并用结构式(6)和(7)代表的化合物特别可取:



脂环环氧化合物的优选例子为下式(3,4-环氧)环己烷羧酸(3,4-环氧)环己基甲基脂:

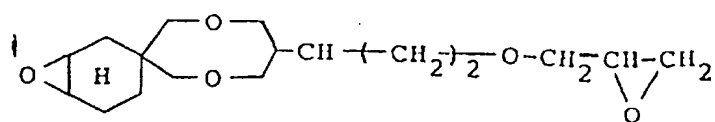


用下面的化学式表示的内环氧化合物:



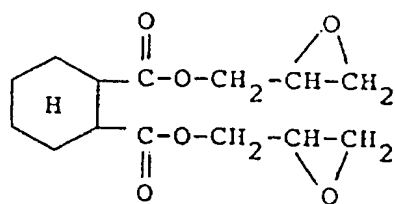
(10)

下式内环环氧和缩水甘油醚化合物:



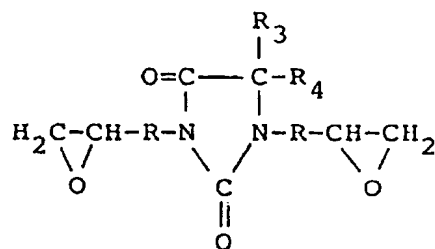
(11)

下式缩水甘油酯化合物:



(12)

下式hydrantoin化合物:



(13)

其中R为最好带1至5个碳原子的亚烷基； R_3 和 R_4 分别为一个氢原子或一个最好带1至5个碳原子的烷基。

用于本发明的环氧化合物的特征在于分子中至少带两个环氧基。例如，缩水甘油醚在酸俘获方面比只带一个环氧基的环氧化合物（如2-乙基己基缩水甘油醚或缩水甘油基2-乙基己酸酯效果更好。

对各种环氧化合物（在润滑制剂中占1%重量）的酸俘获效应（即一种去除酯油水解所产生的有害酸的效应）进行了测试，结果列在表1中。

在一内径10mm的玻璃试管中，放入5ml含有1%（重量）的待测的环氧化合物的油，其水含量为700ppm，并且同时还放入铁，铜和铝的金属屑，然后将试管密封。在175°C下加热336小时后，打开试管，测量该油样的总酸值和金属屑的腐蚀程度。

用测量石油产品中和值的方法（JISK2501）测量总酸值。

金属屑的腐蚀程度是通过观察油中腐蚀所生成的悬浮的或沉淀的产物的状态及金属屑的表面状态而综合确定的。所作的评价如下：

⑤ 未腐蚀

○基本上未腐蚀

△轻微腐蚀

×明显腐蚀

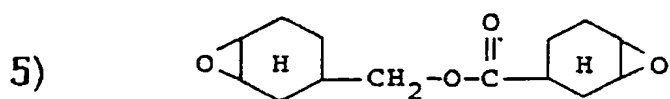
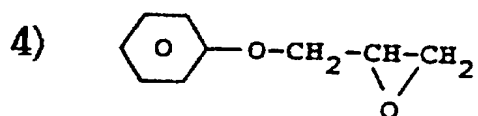
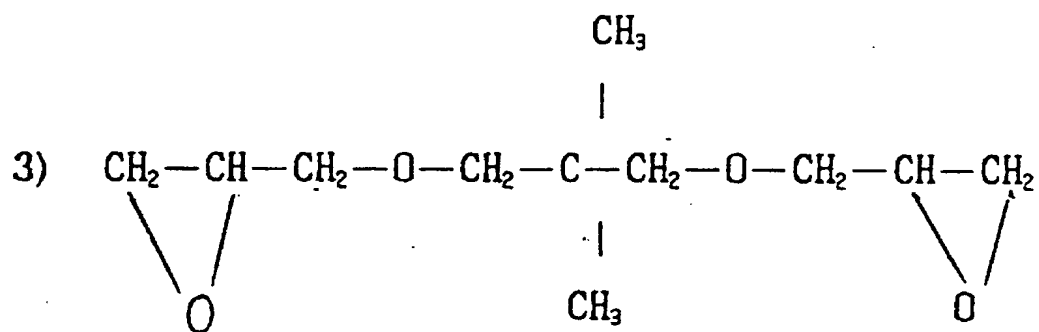
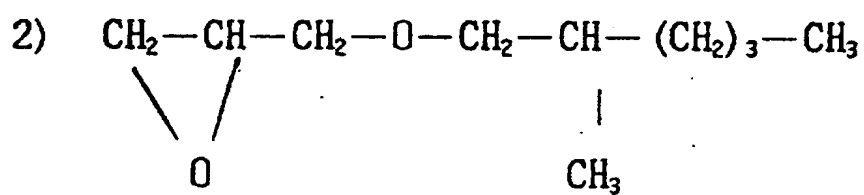
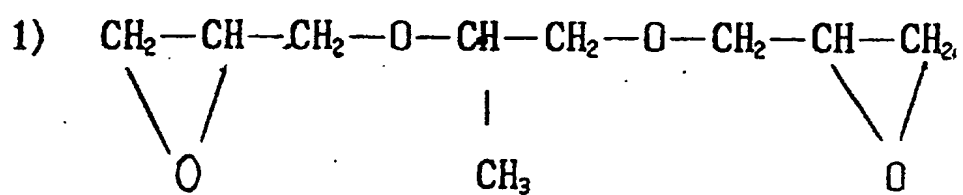
表

1

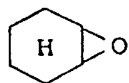
环氧化合物		总酸值 (mgKOH/g)	金属的 腐 蚀	备 注
缩水甘油醚	丙二酸二环氧甘油醚 (1)	1.0	○	*
	2-乙基己基缩水甘油醚(2)	1.4	△	
	新戊二醇二环氧甘油醚(3)	1.0	○	*
	苯基缩水甘油醚 (4)	0.65	⊙	对皮肤有很强刺激性
	异硬酯酐缩水甘油醚 (长链醇缩水甘油醚)	1.35	△	
脂肪酸环氧 化合物	3, 4-环氧环己烷羧酸(3 4-环氧)环己基甲基酯(5)	0.61	⊙	对皮肤没有刺激
	环氧环己烷 (6)	0.30	⊙	低燃点
	环氧化亚麻仁油	1.50	△	
	2-乙基-己酸缩水甘 油酯 (7)	1.42	△	
(参考)	酯油(未加入环氧化合物)	2.0	×	

注) *: 本发明所用的环氧化合物

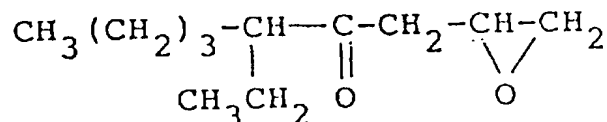
表1中的标号:



6)

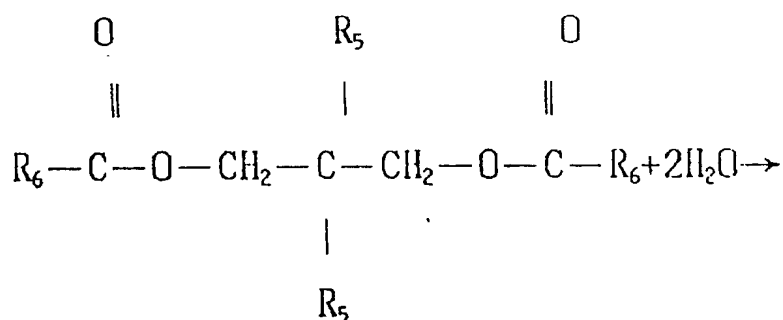


7)

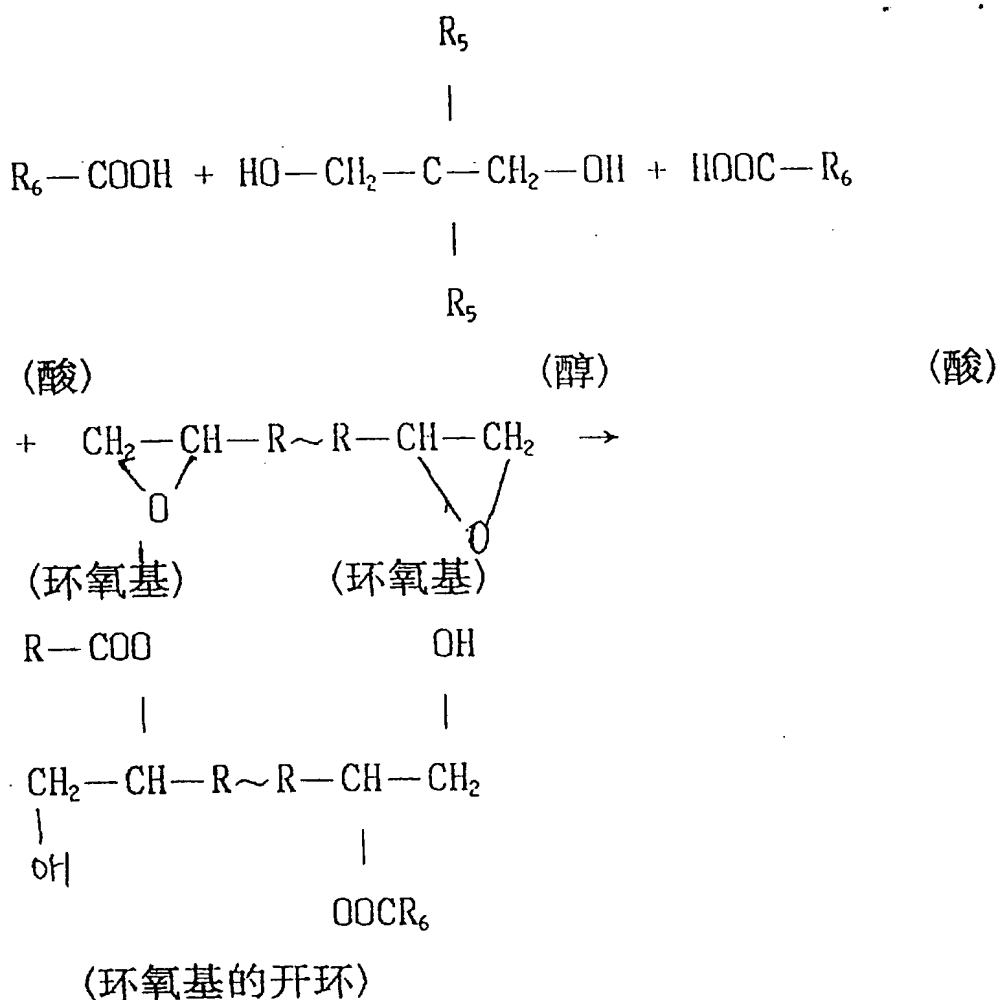


从表1中明显可见，本发明中所用的环氧化合物能得到极好的酸去除效果，并且对皮肤没有刺激性。

如上所述，通过向含有一种或多种酯油，烷基苯油和矿物油（单独一种或它们的混合物）的基油中加入至少带两个环氧基的环氧化合物，酯油水解所产生的有机酸被环氧基所俘获，因而控制了总酸值的增加，避免了对压缩机滑动材料的腐蚀和磨损，避免了铜镀覆现象以及金属皂的生成，保证了压缩机的正常工作。更具体地说，当酯油水解时，生成了有机酸和醇。当有环氧基时，环氧基打开，俘获了有机酸。该反应机制可用下面的反应式(14)表示：



(受阻酯)



对使用烷基苯油、矿物油和一种碳氟氯氢致冷剂的组合物的情形，致冷剂在严酷的条件下与油反应生成盐酸，造成滑动材料的腐蚀和磨损，并出现铜镀覆现象。在这种情况下，环氧基打开，俘获了盐酸，保持了压缩机的正常性能。在使用只带有一个环氧基的环氧化合物的情况下可以认为有这样的效果，而当采用至少带两个环氧基的环氧化合物时这种效果就要强烈得多了。

所用的至少带两个环氧基的环氧化合物的量以润滑剂

的重量计可以优选在0.05—10%(重量)之间, 在0.1—1.0%(重量)之间更好。当所用量少于0.05%(重量)时, 酸俘获效果不充分, 而当所用的量超过10%重量时, 则易于损害作为致冷机械油的基油的功能, 也就失去了实用价值。

当用丙二醇或聚丙二醇二环氧甘油醚或(3, 4-环氧)-环己烷羧酸(3, 4-环氧)环己基甲基酯作为带至少两个环氧基的缩水甘油醚化合物时, 所采用的量以润滑制剂的重量计同样可以优选在0.05—10%(重量)之间, 在0.1—1%(重量)之间更好。

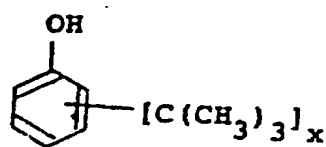
在不妨碍实现本发明目的前提下, 本发明的润滑制剂可以含一种或多种抗氧化剂, 耐特压添加剂, 防沫剂等物质。

对于抗氧化剂, 用酚类化合物较为有效。为防止基油性质改变及变质并保持基油的耐久性, 最好完全加入酚类化合物。抗氧化剂的加入量按润滑制剂的重量计最好在0.01—5%(重量)之间。

酚类抗氧化剂的最佳实施例用结构式(8)和(9)表示:



X为1至3的一个整数



(9)

X为1至3的一个整数

对于致冷压缩机和致冷装置中所用的致冷剂，其临界温度最好为40°C或更高。

临界温度为40°C或更高的碳氟氢致冷剂的例子为二氟甲烷(R₃₂)、五氟乙烷(R₁₂₅)、1, 1, 2, 2-四氟乙烷(R₁₃₄)、1, 1, 1, 2-四氟乙烷(R_{134a})、1, 1, 2-三氟乙烷(R₁₄₃)、1, 1, 1-三氟乙烷(R_{143a})、1, 1-二氟乙烷(R_{152a})、一氟乙烷(R₁₆₁)，等等。

临界温度为40°C或更高的碳氟氯氢化合物致冷剂的例子为二氯一氟甲烷(R₂₁)、一氯二氟甲烷(R₂₂)、一氯-1, 2, 2, 2-四氟乙烷(R₁₂₄)、1-氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷(R_{124a})、五氟乙烷(R₁₂₅)、1-氯-1, 1-二氟乙烷(R_{142b})、一氯二氟甲烷(R₂₂)与一氯五氟乙烷(R₁₁₅)的共沸混合物(R₅₀₂)，等等。

在这些致冷剂中，R₁₃₄、R_{134a}、R₁₄₃和R_{143a}是较为可取的替代R₁₂的致冷剂，因为这些致冷剂的沸点与R₁₂的沸点接近。此外，R₂₂和共沸混合物R₅₀₂(R₂₂与R₁₁₅的混合物)的臭氧层空洞系数虽不为零，但它们今天仍在实际使用，因此，可在短期内被用来作为替代R₁₂的有效的致冷剂。

可以单独使用这些碳氟氢化合物和碳氟氯氢化合物，或者使用

它们的混合物。

要求临界温度为40°C或更高，这是因为致冷装置在冷凝器中保持40°C或更高的冷凝温度。

该润滑制剂被用作压缩机(该制冷剂就在其中循环并被压缩)中的润滑油。至于压缩机，可以采用旋转式、往复式、螺旋式和涡旋式压缩机。比如，这样的压缩机包括一个密封容器，该容器下部容纳有致冷机油，其中安装有一台由转子和定子构成的马达、一个安装在转子上的转动轴、一个通过转动轴与马达连接的压缩装置以及至少一种选自临界温度为40°C或更高的碳氟氢化合物和碳氟氯氢化合物的致冷剂，所述致冷机油就是以上所述的润滑制剂。

根据本发明，即使碳氟氢化合物或碳氟氯氢化合物在相当高的温度下使用，由于基油与致冷剂之间或基油与水之间的反应受到抑制，致冷剂压缩机可以在足够稳定的状态下工作。于是，带有这样的致冷剂压缩机的致冷装置也可以稳定地工作。这样的致冷装置包括上面提到的压缩机、一个冷凝器、一个膨胀组件、一个蒸发器以及若干连接这些部分并使致冷剂循环的管子。

这样的致冷装置可以用作家用电器，如电冰箱、减湿器、空调器，等等；可用于陈列柜和饮料贮存库中装备有制冷循环的致冷装置；以及需要致冷循环的致冷装置，如自动空调器和装配式大型空调器。

本发明将通过以下例子来加以说明，例中所有的成分和百分比都按重量计，除非另有说明。

例1至10，比较例1至3

使表2中所列的润滑制剂都接受致冷剂热稳定性检验 结果见

表2。

按下式方式检验致冷剂的热稳定性。在一个用耐压玻璃制成的内径6mm厚2mm的试管中放入0.5ml样品油(加入了或未加入添加剂),同时放入一些作催化剂用的铁、铜和铝金属屑,然后加入0.5ml致冷剂,同时用干冰冷却并将试管密封。试管在175℃或200℃下加热960小时。加热以后,观测试管中油和致冷剂混合物的颜色,与ASTM标准色比较以评价该油与致冷剂之间化学反应进行的程度。

此外,用肉眼观察并按5个级别来评价铜镀覆现象(即铜沉积在铁片的表面上)的程度,即(+)轻微的铜镀覆到(5+)铜被镀覆在铁片的整个表面上。

另外,还评价了该油与致冷剂之间的化学反应所产生的沉积物的存在状况。

从表2明显可见以0.25%的量加入的(例1)由受阻酯油和用结构式(7)表示的丙二醇/聚丙二醇二环氧甘油醚(环氧①)组成的润滑剂,以及以0.25%的量加入的(例2)、由受阻酯油和(3,4-环氧)-环己烷羧酸(3,4-环氧)环己基甲基酯(环氧②)组成的润滑剂基油颜色变化轻微,并且在存在R134a的情况下没有形成铜镀覆层,也没有形成沉积物。与此相反,在比较例1中的样品不含任何添加剂,则令人讨厌地形成了铜镀层和沉积物。这样,例1和例2中的致冷剂的稳定性得到显著的改善。

在例3至例6中,把环氧①和环氧②加入到烷基苯油和环烷烃矿物油中,在有 R_{22} 存在的条件下没有形成铜镀层和沉积物。这表明与比较例2和3相比,致冷剂的稳定性明显提高。

另外，在例7至10中，将0.25%的量的用结构式(8)表示的2, 6-二特丁基对甲酚(DBPC)作为抗氧剂加入后，与只加入环氧①或环氧②的情形相比，致冷剂的热稳定性又得到了进一步的提高。结构式⑨表示酚类抗氧剂也表现出与结构式(3)的酚类化合物相同的效果(结果未列在表2中)。

表 2

试验例号	基 油	粘 度 (40°C下cst)	添加剂*	致冷剂	测试温度 (°C)	致冷剂的热稳定性		
						油的顏色 (ASTM)	铜镀层**	沉积物
例 1	受阻硬脂酸油	32	环氧①	R _{134a}	175	0.5	无	无
例 2	受阻硬脂酸油	32	环氧②	R _{134a}	200	1.5	无	无
例 3	烷基苯	60	环氧①	R ₂₂	175	0.5	无	无
例 4	烷基苯	60	环氧②	R ₂₂	200	1.5	无	无
例 5	脂环烃矿物油	56	环氧①	R ₂₂	200	0.5	无	无
例 6	脂环烃矿物油	56	环氧②	R ₂₂	200	1.0	+	无
					200	1.0	+	无
比较例1	受阻硬脂酸油	32	无	R _{134a}	175	0.5	+	无
比较例2	烷基苯油	60	无	R ₂₂	200	2.0	3+	有
比较例3	脂环烃矿物油	56	无	R ₂₂	200	0.5	3+	无
					200	1.0	3+	无
例 7	受阻酯油	32	环氧① DBPC	R _{134a}	175	0.5	无	无
例 8	受阻酯油	32	环氧② DBPC	R _{134a}	200	1.0	无	无
例 9	受阻酯油	15	环氧① DBPC	R _{134a}	175	0.5	无	无
例 10	受阻酯油	15	环氧② DBPC	R _{134a}	200	0.5	无	无
					175	0.5	无	无
					200	0.5	无	无

对表2的说明:

添加剂*:

环氧①=丙二醇/聚丙二醇二环氧甘油醚 (0.25%)

环氧②=3, 4-环氧-环己烷羧酸 (3, 4-环氧) 环己基甲基酯 (0.25%)

DBPC=2, 6-二特丁基对甲酚 (0.25%)

铜镀层**: 用肉眼分5级评价铁片表面上的铜镀层: (+) 少量铜镀层至 (5+) 铜镀覆在整个表面上。

例11至17, 比较例4和5

使表3中所列的润滑制剂按下面方式接受水解试验。

在一用耐压玻璃制成的、内径10mm、厚2mm的试管中, 放入5ml 水含量为3000ppm的样品油, 并放入一些铁、铜和铝金属屑, 然后加入2ml致冷剂R_{134a}, 同时用干冰冷却并将试管密封。在150℃ 下加热7至21天。加热后, 评价油与致冷剂混合物的颜色及铜镀覆的程度。然后封住试管, 按照测试石油产品中和值的方法 (JIS K 2501), 测出油与致冷剂混合物的总酸值。

结果见图3。

表 3

试验例号	基油	粘度 (40℃ 下cst)	添加剂*	试验天数 (天)	加热后的性质		
					总酸值 (mg KOH/g)	油的颜色 (ASTM)	铜镀层
例 11	受阻 酯油 (水 3000 ppm)	32	环氧① (0.25%)	7	0.019	0.5	无
例 12		32	环氧② (0.25%)	21	0.112	0.5	无
例 13		15	环氧① (0.25%)	7	0.018	0.5	无
				21	0.100	0.5	无
				7	0.027	0.5	无
				21	0.280	0.5	无
比较例 4			无	7	0.066	0.5	无
比较例 5				21	0.585	0.5	无
				7	0.056	0.5	无
				21	0.344	0.5	无
例 14			环氧① DBPC	7	0.010	0.5	无
例 15				21	0.080	0.5	无
				7	0.010	0.5	无
例 16				21	0.061	0.5	无
				7	0.010	0.5	无
例 17				21	0.120	0.5	无
				7	0.010	0.5	无
				21	0.096	0.5	无

从表3中可明显地看出，例11和12的总酸值明显低于比较例4和5的总酸值。这清楚地表明酯油水解所产生的有机酸被缩水甘油醚化合物俘获。因此，其抗水解能力因本发明而大大提高。

此外，如例14和17中所示，当加入酚类抗氧化剂DBPC时，抗水解能力比仅向基油中加入环氧①或环氧②的情形又有了进一步的改善。

结构式(9)所表示的酚类抗氧化剂也具有与化学式(8)的酚类化合物相同的效果(结果未列入表3中)。

例18至21，比较例6和7

按照JIS K 2514法(测试润滑油氧化稳定性的方法)对表4中所列的润滑制剂进行氧化稳定性测试。

结果见表4。

表 4

试验例号	基 油	粘 度 (40°C下cst)	添 加 剂	加热后的性质		
				总酸值 (mg KOH/g)	油的顔色 (ASTM)	铜镀层
例 18	烷基苯	60	环氧①(0.5%)	0.012	0.5	无
例 19	烷基苯	60	环氧②(0.5%)	0.004	0.5	无
例 20	脂环烃矿物油	56	环氧①(0.5%)	0.018	1.0	无
例 21	脂环烃矿物油	56	环氧②(0.5%)	0.015	1.0	无
比较例6	烷基苯	60	无	0.156	1.0	无
比较例7	脂环烃矿物油	56	无	0.128	1.5	无

从表4中可明显看出，当以0.5%的量加入环氧①或环氧②时，与比较例6和7的情形相比，加热后的总酸值仅约为18至21中总酸值的1/10或更低。

这清楚地表明，本发明的润滑制剂还能有效地防止氧化变质。

例22

图1是一台气密旋转式致冷剂压缩机主要部分的前视剖面图。

图2是表示带有图1所示的压缩机的一种致冷装置的致冷循环的略图。

在图1中，编号1表示一个机箱，该机箱为一可用作油池的密闭容器，容纳有马达部分22和压缩机部分23。马达22包括定子19和转子20，转子20固定在一转轴4A上。转轴4A上有一偏心部分3，在其一端的空处中有一轴腔17。定子19的线圈部分19a有一磁线圈，线圈上涂有酯酰亚胺瓷漆。定子的核心部分与线圈部分用聚对苯二甲酸乙二酯电绝缘膜隔离。用抛光法对转轴4A的表面进行精加工。压缩机部分23包括一个用烧结铁制成的缸体2、一个伸入转轴4A的偏心部分3中并沿缸体2的内侧转动的滚子7、一个用高速钢制成的滑块(Vane) 10，该滑块在缸体2的一个槽8中做往复运动，同时其一端与滚子7相接触，而其另一端由弹簧9推动，以及一个主轴承5和一个副轴承6，它们用烧结铁或铸铁制成，构成转轴4A的轴承以及缸体2的侧壁，并定位于缸体的两端。

副轴承6上有一个输出阀27并盖有一输送盖板25，以构成一个消声器28。主轴承5、缸体2和副轴承6用一个Volute箱住。油泵室12由滑块10的后侧11、缸体2的槽8、主轴承5和副轴承环绕而成的。主轴承5上有一吸入装置14，该装置能抽取机箱1底部所存的润滑制

剂13并能分离出其中的致冷剂送入泵室12中。副轴承6上有一个输送口16，它能把润滑剂13从泵室12送至一输油管15。输油管15把润滑剂13送至转轴4A的轴空腔17。润滑剂13穿过轴空腔17和一分岔孔18到所要润滑的滑动部分。

下面解释这样构成的旋转压缩机的功能。

当压缩机启动并且铸铁制的转轴4A旋转时，用经过热处理的铸铁制的滚子7也同时转动。高速钢制成的滑块10在一端与滚子7接触的同时被弹簧推动，在烧结铁或铸铁制的缸体2的槽8中往复运动。从一致冷剂吸入口（图1中未示出）流入的致冷剂经压缩从一输送管29经一致冷剂输送出口24流出压缩机。定子19的线圈部分19a和电绝缘膜（图1中未示出）浸在溶有致冷剂的润滑剂中或暴露于喷雾形成的环境中。

当用例1—6，11—13和18—21中所示的润滑剂作为致冷机油使压缩机工作时，即使在严酷的条件下压缩机也能长时间地高度可靠地工作，而不会损坏压缩机的滑动部分，例如不会使轴承腐蚀和卡住，不会使电系统中的绝缘失效，而且由于具有极好的热稳定性，也不会损害润滑剂的耐热性能和抗氧化变质的性能。

图2是致冷装置中致冷系统的略图。在图中，标号40表示压缩机，标号41表示冷凝器，标号45表示干燥器，标号42表示膨胀装置，标号43表示蒸发器。如例21所示，致冷剂压缩机40中灌以例1—21中所用的润滑剂。低温低压下的致冷剂气体被压缩，变成高温高压的致冷剂气体被排出送至冷凝器41。到达冷凝器41的致冷剂气体变成高温高压的致冷剂液体，同时把热量释放到大气中，然后在干

燥器45中除去水。接下去致冷剂液体被送至膨胀装置42(例如一膨胀阀或一毛细管)。穿过膨胀装置的高温高压致冷剂液体由于挤压效应而变成低温低压的湿蒸气并被送到蒸发器43。蒸发器43中的致冷剂从环境中吸收热量以便蒸发。低温低压的致冷剂气体从蒸发器43中被排出并被吸进压缩机40。同样的循环过程在致冷装置中反复进行。

当把上述的致冷循环应用在家用致冷机上时, 图1中所示的致冷剂压缩机40的性能显示出在该致冷循环中油从蒸发器到致冷剂压缩机40的回流性能很好, 结果实现了致冷器长期可靠、经久耐用。对该致冷循环的寿命测试获得了令人满意的结果。

寿命测试的条件如下:

马达线圈温度: 125°C

压缩机的出口压力: 13kg/cm²G

致冷循环中的毛细管: 内径0.65mm

致冷剂: R_{134a}

环境温度: 40°C

润滑制剂: 例7或9

本测试相当于致冷器实际工作10年。

结果: 工作90天没有发现变化。

与此相反, 当不向润滑制剂中加入缩水甘油醚化合物时, 在毛细管中出现金属皂沉积, 堵塞了通道。

如上所述, 本发明的润滑制剂与碳氟氢和碳氟氯氢致冷剂联合使用, 显示出极好的热稳定性、抗水解和抗氧化变质的性能。于是,

这样的润滑制剂对维持压缩机长期工作有显著的效果。因此，通过把充有本发明的润滑制剂的致冷剂压缩机装入致冷装置，可以使致冷装置不使用 R_{12} 而又具有很高的可靠性。

说明书附图

图 1

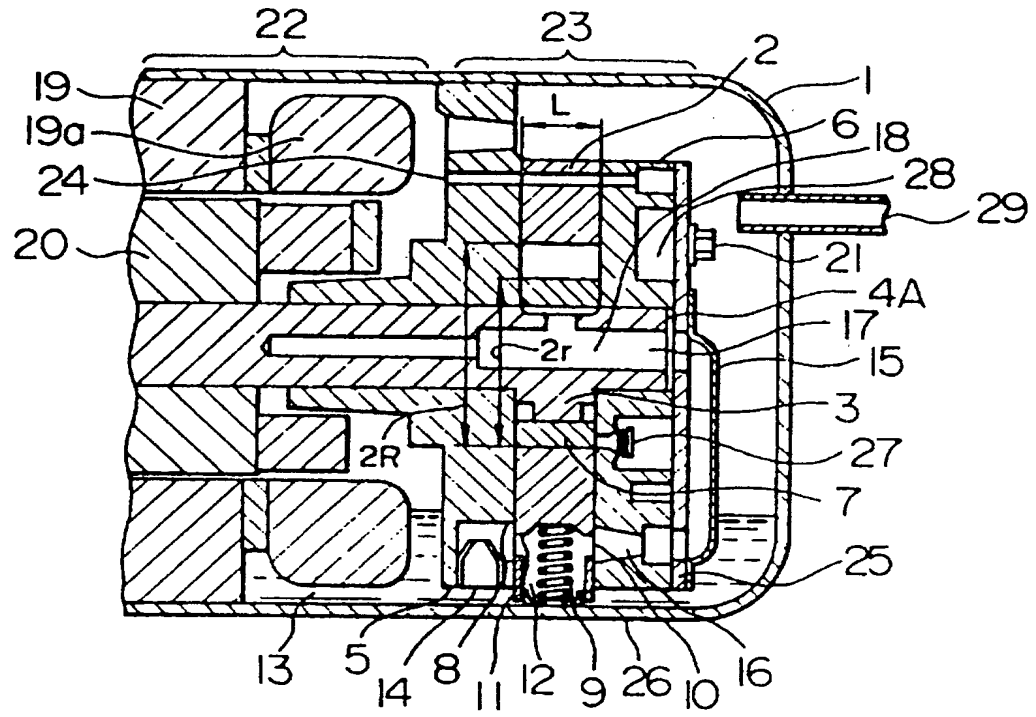
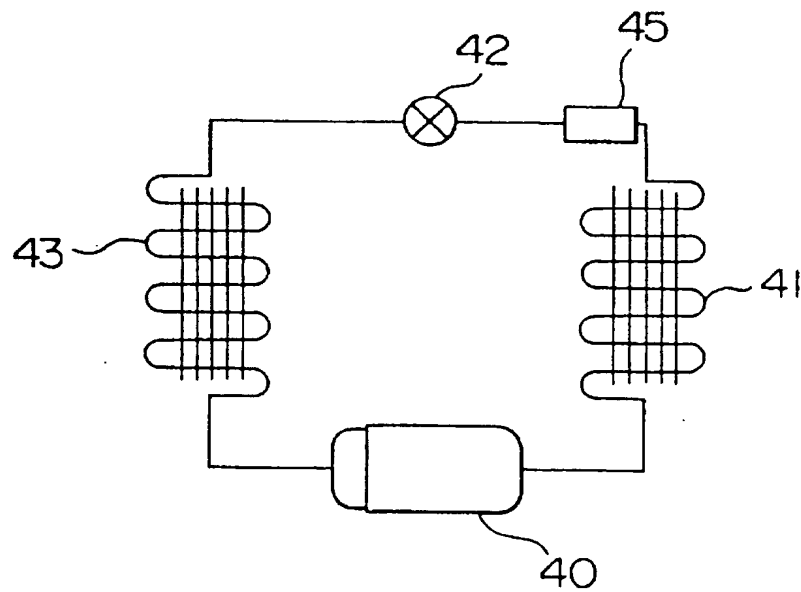
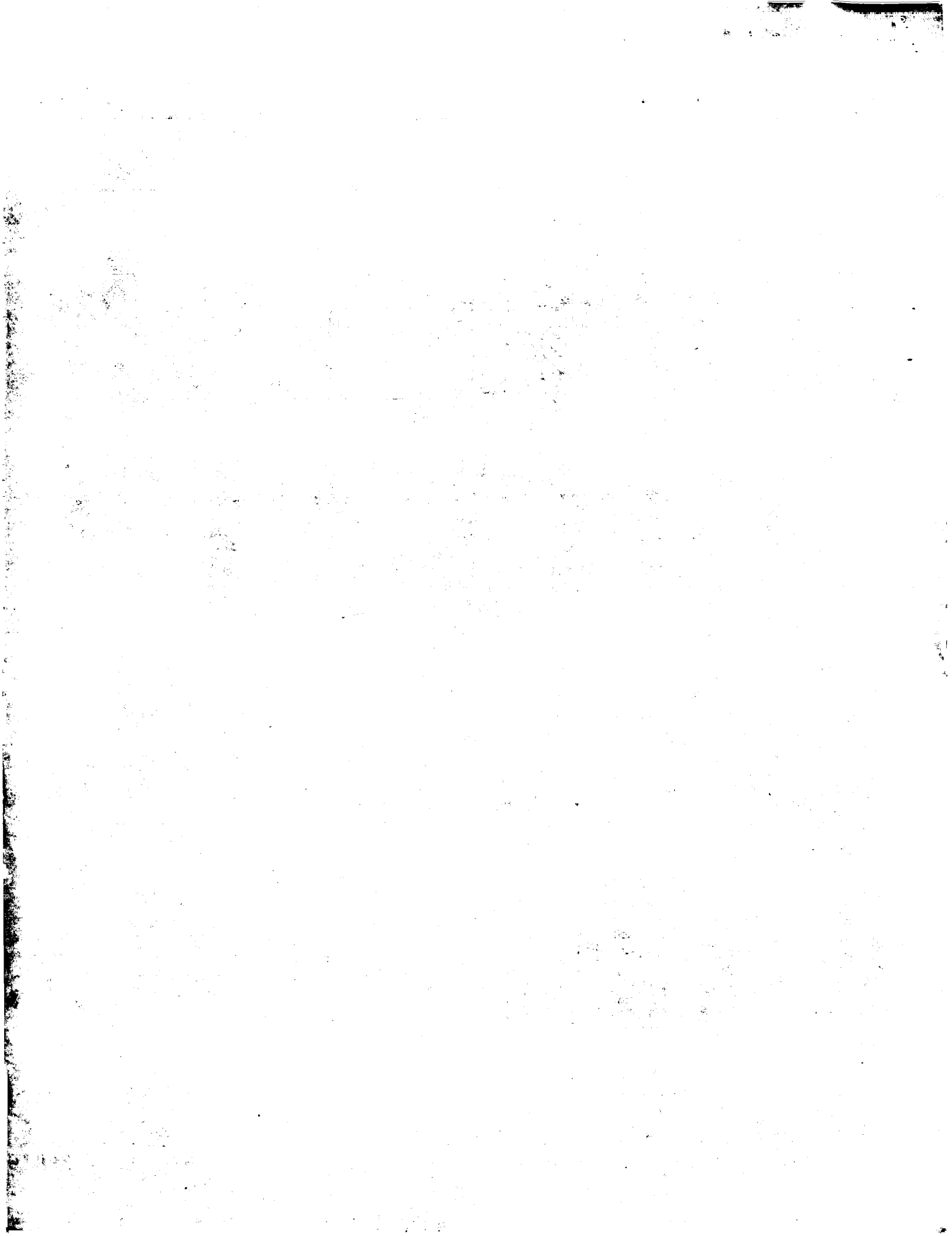
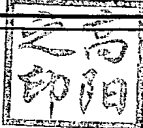

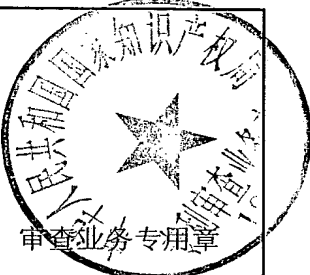



图 2





中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码: 200233 上海市桂平路 435 号 上海专利商标事务所 侯佳猷			 	
申请号	00814875.9	部门及通知书类型	9 -D	发文日期 
申请人	松下电器产业株式会社			
发明名称	压缩机及使用该压缩机的制冷剂系统装置			

第一次审查意见通知书

(进入国家阶段的 PCT 申请)

1. ☒ 依申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 审查员对上述发明专利申请进行实质审查。
☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局专利局决定自行对上述发明专利申请进行审查。
 2. ☒ 申请人要求以其在:

日本 专利局的申请日 1999 年 10 月 26 日为优先权日,

专利局的申请日 年 月 日为优先权日,

专利局的申请日 年 月 日为优先权日。
 3. ☐ 申请人于 年 月 日提交的修改文件, 不符合专利法实施细则第 51 条的规定。
☐ 申请人提交的下列修改文件不符合专利法第 33 条的规定。

☐ 国际初步审查报告附件的中文译文。
☐ 依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
☐ 依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件。
 4. ☒ 审查是针对原始提交的国际申请的中文译文进行的。
☐ 审查是针对下述申请文件进行的:

☐ 说明书 第 页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
 第 页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
 第 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;
 第 页, 按照依据专利法实施细则第 51 规定所提交的修改文件。

☐ 权利要求 第 项, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
 第 项, 按照依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
 第 项, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
 第 项, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
 第 项, 按照依据专利法实施细则第 51 规定所提交的修改文件。

☐ 附图 第 页, 按照原始提出的国际申请文件的中文译文;
 第 页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
 第 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
 第 页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。
- ☒ 本通知书引用下述对比文献 (其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文 件 号 或 名 称	公 开 日 期 (或抵触申请的申请日)
1	CN1207803A	1999 年 2 月 10 日
2	JP11-92577A	1999 年 4 月 6 日
3	CN1227907A	1999 年 9 月 8 日
4	CN1031758C	1996 年 5 月 8 日
5	CN1197188A	1998 年 10 月 28 日

6. 审查的结论性意见:

☒关于说明书:

- ☐申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
- ☐说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。
- ☐说明书不符合专利法第 33 条的规定。
- ☒说明书的撰写不符合专利法实施细则第 18 条的规定。
- ☒说明书附图不符合专利法实施细则第 19 条的规定。

☒关于权利要求书:

- ☐权利要求_____不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
- ☒权利要求 1-5, 9, 12, 13 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
- ☐权利要求_____不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
- ☐权利要求_____属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。
- ☐权利要求_____不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法第 33 条的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 2 条第 1 款的规定。
- ☒权利要求 1-4, 7, 8, 12, 13 不符合专利法实施细则第 20 条的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 21 条的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 22 条的规定。
- ☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 23 条的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- ☐申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
- ☒申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
- ☐专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。

8. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的肆个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
- (2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
- (3) 申请人的意见陈述书和 / 或修改文本应邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
- (4) 未经预约, 申请人和 / 或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 4 页, 并附有下列附件:

- ☒引用的对比文件的复印件共 5 份 31 页。